Anhang.

Schreiben des Hrn. Prof. Magnus an Prof. Schrötter.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 16. Juni [1]) 1854.)

Ihnen, dem Entdecker des amorphen Phosphors, fühle ich mich gedrungen vor allen Andern einige Proben von zwei neuen allotropischen Zuständen des Schwefels mitzutheilen, die ich gefunden. Sie werden namentlich an dem einen Stücke eine auffallende Ähnlichkeit mit Ihrem Phosphor bemerken und daraus ersehen, wie richtig der Ausspruch war, den Sie in Ihrer Arbeit gemacht haben, dass ähnliche allotropische Zustände wie beim Phosphor auch bei andern einfachen Körpern und besonders beim Schwefel würden gefunden werden.

Die Bildung des rothen und des schwarzen Schwefels findet zwar, ähnlich wie beim Phosphor, auch nur durch Anwendung geeigneter Temperaturen Statt; allein beide gehen leicht in einander und in gewöhnlichen Schwefel über, und daher kommt es, dass, wenn man gewöhnlichen Schwefel bis zur geeigneten Temperatur erhitzt, man doch jene Modification nicht erhält, wenn der Schwefel auf gewöhnliche Weise, d. i. langsam erkaltet; nur wenn man ihn plötzlich abkühlt und erstarren lässt, ist es möglich sie zu erhalten, aber auch dann gewinnt man immer nur eine kleine Menge und nur durch wiederholte Schmelzung und plötzliche Abkühlungen lässt sich eine grössere Menge gewinnen [2]).

---

[1]) Konnte, da in der Zwischenzeit keine Sitzungen Statt fanden, nicht früher vorgelegt werden.

[2]) Durch mannigfache Geschäfte und Hindernisse aller Art genöthigt, meine schon im Februar 1848 begonnenen Arbeiten über die allotropischen Modificationen des Schwefels zu unterbrechen, kann ich mich mit Jedem, dem die Fortschritte der Wissenschaft am Herzen liegen, nur freuen, dass dieser Gegenstand nun in so viel geschicktere Hände kam, als die meinen, in die Hände eines Mannes, dem die Wissenschaft schon so viel verdankt und der glücklich genug ist die nöthige Musse zu besitzen, um derlei so schwierig zu verfolgende Erscheinungen in ihrem wahren Zusammenhange zu erforschen. Man wird mir daher gewiss nicht die Absicht zumuthen, die Verdienste, welche sich Magnus um unsere Kenntnisse von der Natur des Schwefels durch die Entdeckung der oben angeführten Thatsache erwarb, schmälern zu wollen, wenn ich hier anführe, was in den Sitzungsberichten der kais. Akademie Bd. I, S. 136, über diesen Gegenstand gedruckt ist:

Der wiederholt bei 300° C. geschmolzene und schnell gekühlte Schwefel enthält vier verschiedene Modificationen, gewöhnlichen gelben, unlöslichen gelben; löslichen rothen und schwarzen. Übergiesst man ihn mit Schwefelkohlenstoff, so löst sich der gewöhnlich gelbe und der lösliche rothe, der unlöslich gelbe und der schwarze bleiben zurück, sie bilden zusammen ein Pulver, das gelb, oder wenn es vielen schwarzen Schwefel enthält, bräunlich ist. Behandelt man dasselbe auf geeignete Weise bei 100° C., so wird der gelbe unlösliche leichter in löslichen umgewandelt als der schwarze; man kann deshalb durch wiederholtes Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff den gelben Schwefel immer mehr entfernen. Wird dann das zurückbleibende Pulver bei 300° C. geschmolzen und schnell gekühlt, so erhält man eine schwarze Masse, die weich, schmierig, fadenziehend ist. Nach mehreren Stunden, oft erst nach Tagen, wird sie hart; sie ist alsdann glasig und ohne krystallinisches Gefüge von schwarzer Farbe. Diese nenne ich schwarzen Schwefel.

„Über die Fähigkeit des Schwefels amorph zu werden, hatte Prof. Schrötter „schon früher unter dem Datum vom 26. Februar in einem Briefe an den General-„Secretär Kunde gegeben, wovon in der Sitzung am 4. März Erwähnung geschah. „Deville hat in einem der Jännerhefte der „*Comptes rendus*“ angezeigt, dass „der Schwefel unter gewissen Umständen in Kohlensulfid unlöslich gemacht wer-„den könne. Er fasst jedoch den eigentlichen Grund dieser Erscheinung nicht auf. „Prof. Schrötter zeigte Schwefel vor, welcher sicher mehr als 30 Procent „unlöslichen enthält. Um diese Modification zu bewirken, wurde derselbe durch „68 Stunden bei einer Temperatur von 360° C. erhalten, dann aber plötzlich „abgekühlt. Geschieht dies langsam, so löst sich der amorphe in dem übrigen „Schwefel auf. Der mit amorphem gemengte Schwefel ist viel härter und erzeugt „bei gelindem Erwärmen nicht das dem gewöhnlichen Schwefel eigenthümliche „Knistern und Zerspringen. Chlor verbindet sich mit dem amorphen Schwefel viel „langsamer als mit dem gewöhnlichen. Die Erscheinungen bei höherer Temperatur „sind übrigens dieselben, so z. B. das Verhalten gegen Kalium.“

Ich darf daher wohl das Prioritäts-Recht für den Gedanken: dass der lange in geschmolzenem Zustande erhaltene Schwefel schnell abgekühlt werden müsse, um die in Schwefelkohlenstoff unlösliche gelbe Modification desselben in reichlicher Menge zu erhalten, in Anspruch nehmen. Dagegen muss ich aber erklären, dass es mir bis auf die Mittheilung von Magnus nicht in den Sinn gekommen wäre, die Erwärmung und schnelle Abkühlung des Schwefels zu wiederholen; ich sehe hierin einen glücklichen Fortschritt in einem noch so dunklen Gebiete, welches durch Arbeiten, die nach einer bestimmten Vorschrift gemacht werden, nicht erweitert und erhellt werden kann. Nun finde ich allerdings auch an den Stücken Schwefel, die aus der früheren Zeit noch in meinen Händen sind, jene Farbenänderungen, die von beigemengtem braun- und schwarz-modificirten Schwefel herrühren, welche mir aber damals nur durch zufällige Einflüsse entstanden erschienen, und welche ich mit dem Molecularzustande des Schwefels in keine Verbindung bringen konnte. Schrötter.

Von einer grossen Menge gewöhnlichen Schwefels gewinnt man nur eine sehr kleine Quantität schwarzen, aus 10 Pfund etwa 10 Grammen. Diese letzteren enthalten daher die ganze Menge der im angewandten Schwefel vorhanden gewesenen Verunreinigungen, die nicht in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Daher hinterlässt der auf diese Weise dargestellte schwarze, wenn er sublimirt wird, einen sehr bedeutenden Rückstand. Man kann aber solchen Schwefel auch aus rothem Schwefel darstellen; dann ist er rein und hinterlässt beim Sublimiren nichts oder höchstens eine Spur von Staub, der bei der Darstellung des rothen Schwefels kaum abzuhalten möglich ist. — Das Sublimat des schwarzen Schwefels ist gewöhnlicher Schwefel. Der schwarze Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, schmilzt man ihn aber bei 140° C., so ist er nach dem Erkalten braun und krystallinisch und löst sich nun mit rother Farbe in Schwefelkohlenstoff.

Dampft man die rothe Lösung langsam ein, so krystallisirt gelber Schwefel heraus, da sich bei jeder Schmelzung etwas gelber bildet. Die ersten Krystallisationen sind gelb, die späteren sind immer röther, zeigen aber stets die oktaedrische Form, nur ganz zuletzt bilden sich einzelne prismatische Krystalle. Endlich bleibt eine braune, zähe, syrupartige Mutterlauge übrig, die nach einiger Zeit ganz fest wird. Will man die feste Masse von schöner rother Farbe erhalten, so muss man sie vor dem vollständigen Erstarren in Stücke zerbröckeln; unterlässt man dies, so nimmt sie leicht eine fahle mehr fuchsrothe Farbe an. Die einmal fest gewordene Masse ist nun nicht mehr in Schwefelkohlenstoff löslich. Es ist dies Verhalten analog dem der Kieselsäure. Wird dieser rothe Schwefel bei 300° C. geschmolzen und sehr schnell gekühlt, so entsteht schwarzer Schwefel. Wird er bis 140° C. erhitzt, so erhält man eine rothe geschmolzene Masse, die krystallinisch ist, sich mit rother Farbe in Schwefelkohlenstoff löst, und nun neben rothem löslichen, auch gelben löslichen Schwefel enthält. Setzt man den rothen Schwefel während längerer Zeit der Temperatur von 100° C. aus, so verwandelt er sich in gewöhnlichen Schwefel. Ebenso durch Sublimation. Dies sind einige von den gefundenen Resultaten . . . . .

Berlin, den 25. Mai 1854.